



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 10 521 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
C 09 C 3/04
C 09 C 1/36

②1 Aktenzeichen: 199 10 521.9
②2 Anmeldetag: 10. 3. 1999
④3 Offenlegungstag: 28. 9. 2000

DE 199 10 521 A 1

⑦1 Anmelder:
KRONOS TITAN GmbH & Co. OHG, 51373
Leverkusen, DE

⑦2 Erfinder:
Orth-Gerber, Jürgen, Dr., 51519 Odenthal, DE;
Elfenthal, Lothar, Dr., 40764 Langenfeld, DE;
Blümel, Siegfried, Dr., 40883 Ratingen, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE	40 01 222 A1
DE-OS	14 67 442
DE	36 90 042 T1
GB	14 17 574
EP	05 68 720 A1
WO	94 18 277 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Organisch nachbehandelte Pigmente für Lacksysteme

⑤7 Durch eine "doppelte" organische Nachbehandlung - eine Organik I wird vor der abschließenden Mahlung auf die unbehandelten oder bereits anorganisch nachbehandelten Teilchen als "Mahlhilfsmittel" und eine Organik II wird nach der Mahlung als spezielles "Dispergier- und Benetzbarkeitshilfsmittel" aufgebracht - lassen sich hochwertige Titandioxidpigmente erzeugen, die besonders für wasserverdünnbare Hochglanzdispersionslacke geeignet sind. Eine Anpassung der Organik II an die Matrix durch Ändern des HLB-Wertes beeinflusst nicht mehr den Grad der Aufmahlung, sondern in positiver Weise den Verteilungsgrad der Pigmentpartikel in der Matrix und führt dadurch zu einer verbesserten Dispergierung und einem höheren Glanz.

DE 199 10 521 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung leicht dispergier- und benetzbarer Pigmentteilchen, bei dem Primärteilchen in einer Strahlmühle aufgemahlen werden, wobei eine organische Substanz/ein organisches Substanzgemisch als Mahlhilfsmittel zugegeben wird, sowie leicht dispergier- und benetzbare unbehandelte oder anorganisch nachbehandelte, aufgemahlene Titandioxidpigmente und deren Verwendung in Lacksystemen.

Neben einem schleierfreien Hochglanz der Beschichtung sind eine sehr gute Benetzbarkeit und Dispergierbarkeit wichtige Forderungen an beispielsweise hochwertige Titandioxidpigmente für deren Einarbeitung in Lacksysteme. Solche Lackpigmente weisen neben einer anorganischen Beschichtung (Oxide, Phosphate, Silikate, Borate) auch eine organische Beschichtung auf. Als organische Substanzen werden dabei vor allem Glycerin, Pentaerythritol, Trimethylethanol und Triethylolpropan eingesetzt. Nach der DE 14 67 442 wird die Dispergierbarkeit und der Glanz von Titandioxid in Lacksystemen auch durch die Behandlung mit Umsetzungsprodukten von Polyolen und Ethylenoxid positiv beeinflusst. Auch verbessern Oberflächenbehandlungen mit Salzen von Alkanolaminen und Hydroxycarbonsäuren die Dispergierbarkeit.

Gemäß GB 1 417 574 wird ein Gemisch aus einer hydrophilen und einer hydrophoben Organik als Mahlhilfsmittel verwendet. Als hydrophile Organik sind Polyalkohol, Carbonsäure oder Hydroxycarbonsäure, als hydrophobe Organik Polysiloxan, Fettalkohol oder Dioctylphthalat genannt.

Bei den bekannten Verfahren zur Herstellung hochwertiger Pigmente ist eine Strahlmahlung, in den meisten Fällen eine Dampfmahlung, unverzichtbar; die erwähnten organischen Stoffe werden vor oder während der Mahlung zugegeben. Sie verbessern als "Mahlhilfsmittel" wesentlich das Endprodukt in Bezug auf die Teilchengrößenverteilung des Pigments und die Förderbarkeit nach der Mühle, und sie verkleinern den Energieeintrag bei der Mahlung. Dabei ist selbstverständlich zu beachten, daß sich die aufgebrachte Organik durch die thermische Belastung bei der Dampfmahlung chemisch nicht unerwünscht verändert (nicht zersetzt wird, keine unerwünschten Ablagerungen bildet u. a.). Die Auswahl der Organik ist daher begrenzt durch deren Eignung als "Mahlhilfsmittel".

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Herstellungsverfahrens, bei dem die organische Beschichtung der Pigmentpartikel besser auf die geplanten Einsatzzwecke, vorzugsweise in Lacksystemen, abstimmbare ist, also beispielsweise auch eine Organik zum Einsatz kommen kann, die bei einer Dampfmahlung instabil wäre.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß nach der Strahlmahlung eine organische Substanz/ein organisches Substanzgemisch auf die Pigmentteilchen aufgebracht wird.

Gegenstand der Erfindung sind auch leicht dispergier- und benetzbare unbehandelte oder anorganisch nachbehandelte und aufgemahlene Titandioxidpigmente gekennzeichnet durch eine doppelte organische Beschichtung, wobei die äußere Schicht (Organik II) amphiphilen Charakter hat, sowie die Verwendung solcher Pigmente in vorzugsweise wasser verdünnbaren Lacksystemen.

Bei den erfindungsgemäßen Pigmenten ist die organische Substanz als äußerste Schicht auf den Partikeln optimal auf den Anwendungszweck hin ausgewählt. Sie hat amphiphilen Charakter; es befinden sich gegenüber dem gemahlene Pigment verträgliche und matrixverträgliche Gruppen am gleichen Molekül. Die darunter liegende organische Schicht (Organik I) stammt vom zugegebenen Mahlhilfsmittel. Die Auswahl der äußeren organischen Schicht (Organik II) erfolgt allein hinsichtlich deren Eignung zur Verbesserung der Pigmenteigenschaften, insbesondere der Benetzbarkeit, der Dispergierbarkeit und des Glanzes, und braucht nicht als Mahlhilfsmittel geeignet zu sein.

Das Aufbringen der Organik II ist an sich bekannt und unkritisch; gemäß der Erfindung vergrößert sich die Zahl der möglichen Substanzen. Die Organik II wird entweder in reiner Form, als wässrige Lösung oder als wässrige Emulsion durch Versprühen, Vernebeln oder Verdampfen auf das aufgemahlene Pigment gebracht. Durch die Funktionstrennung der Organik in Mahl- und Dispergier- bzw. Benetzungshilfsmittel wird eine erhebliche Qualitätsverbesserung der Pigmente erreicht.

Das Verfahren eignet sich besonders zur organischen Nachbehandlung von Titandioxidpigmenten, die nach dem Sulfat- oder Chloridprozeß hergestellt sind und in der Rutil- oder Anatasform eingesetzt werden können.

Die anorganische Beschichtung erfolgt nach bekannten Verfahren in wässriger Phase. Eine gegebenenfalls sandgemahlene Titandioxidsuspension, die als Dispergiermittel beispielsweise Polyphosphat, Aminoalkohol oder Polyacrylate oder anorganische Salze enthalten kann, wird mit Salzen der anorganischen Oxide, Phosphate oder Silikate versetzt; durch Verändern des pH-Wertes werden entsprechende Oxidhydrate, bzw. Phosphate, Borate oder Silikate ausgefällt. Nach einer Filtration und Trocknung erfolgt eine abschließende Mahlung mit Mahlhilfsmitteln (Organik I), z. B. Alkanolaminen, wie Triethanolamin, Triisopropanolamin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Polyalkoholen, wie Trimethylolpropan, Trimethylethanol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, Glykole, Fettalkoholen oder Fettsäureestern. Die dabei verwendete Menge bezogen auf Titandioxid beträgt 0,03 bis 1,0%, bevorzugt 0,1 bis 0,5% Mahlhilfsmittel. Diese Organik I kann entweder schon dem feuchten Filterkuchen, den Pasten oder den Pigmentsuspensionen vor der Trocknung zuge-mischt werden oder unmittelbar vor der abschließenden Mahlung dem getrockneten Pigment zugegeben werden, bei einer Strahlmühle bevorzugt dem gasförmigen Medium unmittelbar bei der Einspeisung in die Strahlmühle.

Erst nach der Strahlmahlung wird erfindungsgemäß das Pigment mit der Organik II, einer amphiphilen Verbindung, nachbehandelt. Die Organik II zeichnet sich durch spezielle gegenüber der gemahlene Pigmentfläche verträgliche und matrixverträgliche Gruppen am gleichen Molekül aus. Es eignen sich nichtionische Dispergier- und Benetzungshilfsmittel wie Polyoxyethylenalkenylether oder ethoxylierte Polyalkohole mit Alkenyl- und Alkylresten, bestehend aus 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, und Polyoxyethylenresten, bestehend aus 3 bis 40 Oxythyleneinheiten. Sie werden durch Ethoxylierung von Fettalkoholen oder Polyalkoholen erzeugt. Die mittels des HLB-Wertes (hydrophilic-lipophilic-balance) ausgedrückten Eigenschaften der Polyoxyethylenalkenylether oder ethoxylierten Polyalkohole liegen bei HLB-Werten von 10 bis 18, bevorzugt von 12 bis 14. Die Polyoxyethylenalkenylether oder ethoxylierten Polyalkohole werden entweder in reiner Form, als wässrige Lösungen oder wässrige Emulsionen durch Versprühen, Vernebeln oder Verdampfen auf das zuvor gemahlene Pigment aufgebracht. Die verwendete Menge beträgt 0,1 bis 1,5%, bevorzugt 0,2 bis 0,8%, bezogen auf Titandioxid.

Unabhängig vom Mahlhilfsmittel (Organik I) kann der hydrophile/hydrophobe Charakter des Pigments über die Menge und den HLB-Wert der Organik II gesteuert und auf die Anwendungsmatrix abgestimmt werden. Hierdurch werden die Benetzbarkeit, besonders in wasserverdünnbaren Lacksystemen, die Dispergierbarkeit und Glanzgebung positiv beeinflusst.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert:

Die Beurteilung der Benetzbarkeit und des Glanzes der erfindungsmäßig hergestellten Pigmente erfolgt mit einem Benetzbarkeitstest und einer Glanzmessung in einem wasserverdünnbaren Hochglanzdispersionslack. Beide Tests werden im folgenden beschrieben.

Benetzbarkeitstest

Zur Beurteilung der Pigmentbenetzbarkeit in wasserverdünnbaren Lacksystemen wird eine bestimmte Menge an Pigment unter leichtem Rühren portionsweise zur Formulierung (enthält alle Komponenten bis zum Auflackschritt) eines Hochglanzdispersionslackes gegeben und das Benetzungsverhalten während des Einarbeitungsschrittes beurteilt. Die Restmenge an Pigment ab einer sichtbar schlechteren Benetzbarkeit im Verlauf der Pigmentzugabe wird als Maß für die Benetzbarkeit angesehen. Je kleiner diese Restmenge, desto besser die Pigmentbenetzbarkeit. Es werden im einzelnen 214 g Pigment in einem Dispergiergefäß (Dispermat, 250 ml, Ø = 8,5 cm) unter leichtem Rühren (600 upm, Dispergierscheibe Ø = 4 cm) portionsweise zu einer Formulierung folgender Zusammensetzung gegeben:

22,0 g 1,2-Propandiol (Dow Germany Inc., Frankfurt a. M.)

30,0 g destilliertes Wasser

2,0 g AMP 90 (Angust Chemie, Ibbenbüren)

2,4 g Tego Foamex 805 (Tego Chemie, Essen)

4,0 g Surfynol 104 E (Biesterfeld & Co, Hamburg)

29,0 g NeoCryl BT 24 (Zeneca, Frankfurt a. M.)

Die Beurteilung der Pigmentbenetzbarkeit erfolgt nach folgender Einteilung, die sich an dem Rückstand an Pigment orientiert, ab dem eine sichtbar schlechtere Benetzbarkeit eintritt.

Benetzbarkeit	sehr gut	gut	mittel/gut	mittel	mittel/schlecht	schlecht
Restmenge an Pigment	< 25 g	25-45 g	45-55 g	55-65 g	65-90 g	> 90 g

Hochglanzdispersionslack

Die Dispergierbarkeit und Glanzgebung der Titandioxidpigmente in wasserverdünnbaren Lacksystemen wird anhand eines Hochglanz-Dispersionslackes getestet. Dazu wird ein Hochglanz-Dispersionslack nach Standardrezeptur hergestellt und vor der weiteren Verarbeitung mindestens drei Tage gelagert. Der Lack wird auf Morestkarten (Lona AG, Zürich) in einer Naßschichtdicke von 150 µm aufgezogen und der Lackfilm zwei Tage luftgetrocknet. Die Glanzmessung erfolgt am trockenen Lack in einem 20°-Winkel mit einem haze-gloss Glanzmeßgerät (BYK Gardner, Geretsried). Mit einem Hunterlab Farbmeßgerät wird außerdem das Kontrastverhältnis (KV) (Maß für Deckvermögen) an Morestkarten über weißem und schwarzem Untergrund gemessen. Die Helligkeit (L*) und der Farbstich (b*) in weiß werden an Lackfilmen auf PVC-Folie bei einer Naßschichtdicke von 300 µm mit einem Hunterlab Farbmeßgerät bestimmt.

DE 199 10 521 A 1

Standardrezeptur zur Pigmenttestung (Hochglanz-Dispersionslack, PVK = 18%)

Gewichts-Teile

5	Propylenglykol	11,0	
	Wasser	15,0	
	AMP 90	1,0	(Angus Chemie, Ibbenbüren)
10	Tego Foamex 805	1,2	(Tego Chemie, Essen)
	Surfynol 104E	2,0	(Biesterfeld & Co, Hamburg)
15	NeoCryl BT 24	14,5	(Zeneca, Frankfurt a. M.)
	Titandioxid	107,0	

Im Kühltopf 10 Minuten mit ca. 10 m/s dispergieren

	Wasser	28,3	
25	Rheolate 278	18,0	(Elementis Germany Inc., Leverkusen)
	Butyldiglykol	14,5	
	Methoxibutanol	15,5	
30	NeoCryl XK 75	270,0	(Zeneca, Frankfurt)
	Tego Foamex 805	<u>2,0</u>	(Tego Chemie, Essen)
35		500,00	

Für alle nachfolgenden Beispiele wird ein nach dem Chlorid-Verfahren hergestelltes Titandioxid-Basismaterial verwendet. In bekannter Weise wird daraus eine Suspension hergestellt, die in einer Sandmühle gemahlen wird. Die so erhaltene Suspension wird ebenfalls in bekannter Weise mit einer SiO_2 -Schicht und einer Al_2O_3 -Schicht versehen und anschließend filtriert. Nach dem Trocknen des erzeugten Filterkuchens erhält man den sogenannten Trocknerklinker, der, wie in den folgenden Beispielen beschrieben, weiterbehandelt wird.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Der Trocknerklinker wird in einer für die Titandioxid-Industrie üblichen Strahlmühle unter Zugabe einer wässrigen Trimethylolpropanlösung zum Eintrag der Strahlmühle gemahlen. Das als Mahlhilfsmittel zugegebene Trimethylolpropan wird in einer Menge dosiert, die im gemahlene Pigment eine Konzentration von 0,38% Trimethylolpropan bezogen auf Titandioxid erzeugt. Das so erhaltene Pigment wird nach dem oben ausgeführten Benetzbarkeitstest und im Hochglanzdispersionslack geprüft. Zu den Ergebnissen siehe Tabelle 1.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Der Trocknerklinker wird in einer für die Titandioxid-Industrie üblichen Strahlmühle unter Zugabe einer wässrigen Emulsion eines Polyoxyethylenalkenylethers (z. B. SER AD FN 265, Produktbezeichnung der Firma Servo Delden BV) mit einem HLB-Wert von 13 zum Eintrag der Strahlmühle gemahlen. Der als Mahlhilfsmittel zugegebene Polyoxyethylenalkenylether wird in einer Menge dosiert, die im gemahlene Pigment eine Konzentration von 0,50% Polyoxyethylenalkenylether bezogen auf Titandioxid erzeugt. Das so erhaltene Pigment wird nach dem oben ausgeführten Benetzbarkeitstest und im Hochglanzdispersionslack geprüft. Zu den Ergebnissen siehe Tabelle 1.

Beispiel 3

Der Trocknerklinker wird in einer für die Titandioxid-Industrie üblichen Strahlmühle unter Zugabe einer wässrigen Trimethylolpropanlösung zum Eintrag der Strahlmühle gemahlen. Das als Mahlhilfsmittel zugegebene Trimethylolpropan wird in einer Menge dosiert, die im gemahlene Pigment eine Konzentration von 0,18% Trimethylolpropan bezogen auf Titandioxid erzeugt. Zusätzlich wird das gemahlene Pigment mit einem Dispergier- und Benetzungshilfsmittel im Anschluß an die Mahlung behandelt. Dies geschieht in der Weise, daß eine wässrige Emulsion von Polyoxyethylenalkenylether mit einem HLB-Wert von 13, z. B. SER AD FN 265 (Produktbezeichnung der Firma Servo Delden BV) in den Pigment/Gasstrom nach der Strahlmühle gesprüht wird. Die Menge an Emulsion wird so dosiert, daß im fertigen Pig-

ment eine Konzentration von 0,45% Polyoxyethylenalkenylether bezogen auf Titandioxid vorliegt. Das so erhaltene Pigment wird nach dem oben ausgeführten Benetzbarkeitstest und im Hochglanzdispersionslack geprüft. Zu den Ergebnissen siehe Tabelle 1.

Beispiel 4

5

Wie Beispiel 3, mit dem Unterschied, daß der verwendete Polyoxyethylenalkenylether einen HLB-Wert von 18 besitzt (erhöhter Polyoxyethylenanteil).

Beispiel 5

10

Der Trocknerklinker wird in einer für die Titandioxid-Industrie üblichen Strahlmühle unter Zugabe einer wässrigen Trimethylolpropanlösung zum Eintrag der Strahlmühle gemahlen. Das als Mahlhilfsmittel zugegebene Trimethylolpropan wird in einer Menge dosiert, die im gemahlenen Pigment eine Konzentration von 0,18% Trimethylolpropan bezogen auf Titandioxid erzeugt. Zusätzlich wird das gemahlene Pigment mit einem Dispergier- und Benetzungshilfsmittel im Anschluß an die Mahlung behandelt. Dies geschieht in der Weise, daß eine wässrige Lösung von ethoxyliertem 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol mit einem HLB-Wert von 16, z. B. NMO 15 (Produktbezeichnung der Firma Servo Delden BV) in den Pigment/Gasstrom nach der Strahlmühle gesprüht wird. Die Menge an Emulsion wird so dosiert, daß im fertigen Pigment eine Konzentration von 0,28% ethoxyliertem 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol bezogen auf Titandioxid vorliegt. Das so erhaltene Pigment wird nach dem oben ausgeführten Benetzbarkeitstest und im Hochglanzdispersionslack geprüft. Zu den Ergebnissen siehe Tabelle 1.

Beispiel 6

Wie Beispiel 5, mit dem Unterschied, daß das verwendete ethoxylierte 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol einen HLB-Wert von 18 besitzt (erhöhter Polyoxyethylenanteil).

Man erkennt aus den Beispielen 3 und 4, daß die Wirkung des Polyoxyethylenalkenylethers im Vergleich zu Beispiel 2 besser zum Tragen kommt, wenn die hohe thermische Belastung in der Dampfmühle vermieden wird. Der Einsatz von Polyoxyethylenalkenylether als Mahlhilfsmittel ist möglich, bringt jedoch keine Vorteile. Erst die organische Behandlung mit Polyoxyethylenalkenylether im Anschluß an die Strahlmahlung mit Trimethylolpropan als Mahlhilfsmittel bringt den die Erfindung kennzeichnenden Vorteil. Es wird eine verbesserte Benetzbarkeit und eine gleichmäßige Verteilung der Pigmentpaste in der Matrix erreicht, was einen höheren Glanz ergibt.

Die Beispiele 3 bis 6 zeigen, daß über die Organik II gezielt auf die Eignung der Pigmente für spezielle Anwendungen Einfluß genommen werden kann.

Tabelle 1

Beispiel	Mahlhilfsmittel (Organik I)	Dispergier- und Benetzungshilfs- mittel (Organik II)	HLB- Wert	Alkyl-, Alkenyl- rest	Benetzbarkeit Rückstand	Verhalten	Glanz 20°	KV [%]	Optik L* b*	
1	Trimethylolpropan	-	-	-	90	mittel/ schlecht	41	96,7	98,14	1,29
2	Polyoxyethylen- alkenylether	-	13	C16-C18	85	mittel/ schlecht	41	96,3	98,00	1,35
3	Trimethylol- propan	Polyoxyethylen- alkenylether	13	C16-C18	39	gut	44	96,9	98,04	1,42
4	Trimethylol- propan	Polyoxyethylen- alkenylether	18	C16-C18	54	mittel/gut	41	96,5	97,91	1,21
5	Trimethylol- propan	ethoxyliertes 2-Ethyl- 2-hydroxymethyl- 1,3-propandiol	16	C6	62	mittel	46	96,9	98,23	1,30
6	Trimethylol- propan	ethoxyliertes 2-Ethyl- 2-hydroxymethyl- 1,3-propandiol	18	C6	59	mittel	43	96,6	98,05	1,26

1. Verfahren zur Herstellung leicht dispergier- und benetzbarer Pigmentteilchen, bei dem Primärteilchen in einer Strahlmühle aufgemahlen werden, wobei eine organische Substanz/ein organisches Substanzgemisch (Organik I) als Mahlhilfsmittel zugegeben wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß nach der Strahlmahlung eine organische Substanz/ein organisches Substanzgemisch (Organik II) auf die Pigmentteilchen aufgebracht wird. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Primärteilchen Titandioxidpigmentteilchen sind.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Primärteilchen anorganisch nachbehandelte Titandioxidpigmentteilchen sind.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Organik II eine amphiphile Verbindung ist. 10
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die amphiphile Verbindung einen HLB-Wert zwischen 10 und 18 aufweist.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die amphiphile Verbindung ein ethoxylierter Fettalkohol ist.
7. Leicht dispergier- und benetzbare, unbehandelte oder anorganisch nachbehandelte, aufgemahlene Titandioxidpigmente, gekennzeichnet durch eine doppelte organische Beschichtung, wobei die äußere Schicht (Organik II) amphiphilen Charakter hat. 15
8. Titandioxidpigmente nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Organik I ein bekanntes Mahlhilfsmittel und die Organik II ein ethoxylierter Fettalkohol sind.
9. Verwendung der leicht dispergier- und benetzbaren Titandioxidpigmente nach Anspruch 7 oder 8 in Lacksystemen. 20
10. Verwendung der leicht dispergier- und benetzbaren Titandioxidpigmente nach Anspruch 7 oder 8 in wasserverdünnbaren Lacksystemen. 25

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -